

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平1-189301

⑬ Int. Cl.

B 01 D 11/00  
 A 23 J 7/00  
 A 23 L 1/302  
 B 01 D 13/00

識別記号

府内整理番号

2126-4D  
 7236-4B  
 6840-4B  
 Q-8014-4D審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 公開 平成1年(1989)7月28日

⑮ 発明の名称 分離方法

⑯ 特願 昭63-12662

⑰ 出願 昭63(1988)1月25日

⑱ 発明者 小川 康夫 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内  
 ⑲ 発明者 岡崎 春雄 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内  
 ⑳ 発明者 平沢 泉 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内  
 ㉑ 出願人 株式会社荏原総合研究所 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号  
 ㉒ 代理人 弁理士 中本 宏 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

分離方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 超臨界状態にある溶媒 (S) に、3種以上の物質よりなる混合物を接触させて、前記混合物のうち少なくとも2種の物質又は物質群 (A) 又は (A') と (B) 又は (B') を溶解せしめ、少なくとも物質 (A) 又は物質群 (A') と物質 (B) 又は物質群 (B') と溶媒 (S) よりなる一次分離流体を得、該一次分離流体を、前記溶解した物質 (B) 又は物質群 (B') 並びに溶媒 (S) に溶解しなかつた物質 (C) 又は物質群 (C') が透過し難い膜壁部が設けられ、且つ、該膜壁部の一次分離流体が接触する側と反対側に一次分離流体よりも低圧の二次分離流体を流した循環流路中に流入させることによつて、前記物質 (A) 又は物質群 (A') を膜透過させることを特徴とする少なくとも物質 (A) 又は物質群 (A') と物質 (C) 又は物質群 (C') とを含む2種以上の混合物から物質 (A) 又は物質群 (A') を分離する方法。

は物質群 (A') を分離する方法。

2. 超臨界状態にある溶媒 (S) に、2種以上の物質よりなる混合物を接触させて、前記混合物のうち少なくとも1種の物質 (A) 又は物質群 (A') を溶解せしめ、物質 (A) 又は物質群 (A') を含む一次分離流体を得、該一次分離流体を、溶解しなかつた物質 (C) 及び物質群 (C') が透過し難い膜壁部が設けられ、且つ、該膜壁部の一次分離流体が接触する側と反対側に一次分離流体よりも低圧の二次分離流体を流した循環流路中に流入させることによつて、前記物質 (A) 又は物質群 (A') を膜透過させることを特徴とする少なくとも物質 (A) 又は物質群 (A') と物質 (C) 又は物質群 (C') とを含む2種以上の混合物から物質 (A) 又は物質群 (A') を分離する方法。

3. 二次分離流体側を超臨界状態でない状態とすることにより物質 (A) 又は物質群 (A') を含む2種又は3種以上の混合物から物質 (A) 又は物質群 (A') を分離する特許請求の範囲第1

項又は第2項記載の物質(A)又は物質群(A')を分離する方法。

### 3 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は天然物などから有用物を高純度で分離精製する方法または不純物や有害物を効率よく分離する方法に関するものである。

#### (従来技術)

天然物などから有用物質を高純度で分離する方法や不純物や有害物を100%近く除去する方法としては、膜分離や超臨界抽出技術が注目されている。またこの二つの技術を組み合せた技術として、例えば下記のような複合分離技術（以下単純複合分離技術と称す）が考えられる。

- (1) 膜分離により透過しなかつた物質に対して更に超臨界抽出分離を行う。
- (2) 超臨界抽出分離を行つて分離された抽出物を更に膜で分離する。

またここでいう膜とは圧力を駆動力として、溶液中から特定の物質または物質群を分離する

ろ過膜を指し、多孔性、非多孔性の区別、孔径の範囲、無機性膜、有機性膜等の膜材質の区別を問わない。なおこの膜はいわゆるフィルターのように全ろ過でも用いることができる。全ろ過で用いるいわゆるフィルターと超臨界抽出装置を組み合せる技術としては超臨界抽出装置の抽出槽にフィルターを取りつけ、漏けていない物質が溶媒とともに流出しないようにしたものがある。

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、前述の単純複合分離技術は分離システムの当該技術分野の技術者が行ういわゆる設計行為の範囲内のものであり、このように単に組み合せるだけでは、分離のための操作時間も長くかゝり全体の装置が複雑となり、分離できる物質も限定されるものであつた。

また超臨界抽出槽の中に単にフィルターを配置しただけのものには次のような多くの欠点がある。

- (1) フィルタの役割は單なる不溶解性物質（非

<sup>18</sup>  
^  
出物質）の除去のみであるため不必要な抽出物質は除去できない場合が多かつた。

- (2) 全ろ過で用いるため、透過しない物質が、フィルター部に堆積し抽出物を溶解した超臨界流体の流量が減少したり、フィルター部に過大な差圧がかゝるなどの現象が起り易い。極端な場合にはこの差圧のためフィルターが破損することがある。
- (3) 抽出を短時間で行うためには溶媒を流動させる流量を大として、溶媒と抽出対象物を良くかき混ぜる必要があるが(2)の欠点のためこの流量を大とすることはできない。良くかき混ぜるために別個にかく拌機を取りつける必要があつた。

- (4) また流量を大とすることことができたとしても抽出槽から分離槽に吐出された溶媒を回収しようとすると、必ず多大なエネルギー損失を伴う。即ち、分離槽では超臨界状態ではないので、再び抽出槽に戻すためには超臨界状態にするため圧力を上昇させるか、温度を上昇

させるなどの操作のためのエネルギーが必要である。

本発明の目的は従来のろ過技術と超臨界抽出分離の単純複合分離方法の欠点を解消し、同時に超臨界抽出装置の抽出槽出口にフィルターを設置した従来の超臨界抽出方法の欠点をも除去する分離方法を提供することである。

#### (発明の構成)

本発明は、

1. 超臨界状態にある溶媒(S)に3種以上の物質よりなる混合物を接触させて、前記混合物のうち少なくとも2種の物質又は物質群(A)又はA')と(B又はB')を溶解せしめ、少なくとも物質(A)又は物質群(A')と物質(B)又は物質群(B')と溶媒Sよりなる一次分離流体を得、該一次分離流体を、前記溶解した物質(B)又は物質群(B')並びに溶媒(S)に溶解しなかつた物質(C)又は物質群(C')が透過し難い膜構部が設けられ、且つ、該膜構部の一次分離流体が接触する側と反対側に一次分離流

体よりも低圧の二次分離流体を流した循環流路中に流入させることによつて、前記物質(A)又は物質群(A')を膜透過させることを特徴とする少なくとも物質(A)又は物質群(A')を含む3種以上の混合物から物質(A)又は物質群(A')を分離する方法。

及び、

2. 超臨界状態にある溶媒(S)に2種以上の物質よりなる混合物を接触させて、前記混合物のうち少なくとも1種の物質(A)又は物質群(A')を溶解せしめ、物質A又は物質群A'を溶媒(S)を含む一次分離流体を得、該一次分離流体を、溶解しなかつた物質(C)及び物質群(C')が透過し難い膜壁部が設けられ、且つ、該膜壁部の一次分離流体が接触する側と反対側に一次分離流体よりも低圧の二次分離流体を流した循環流路中に流入させることによつて、前記物質(A)又は物質群(A')を膜透過させることを特徴とする少なくとも物質(A)又は物質群(A')と物質(C)又は物質群(C')とを

Cも一部混入して流れるようとする。

即ち、ポンプ2を運転しながら、同時に熱交換器3に温水などを通し、この熱交換器における交換熱量を調節することにより所定の超臨界状態の溶媒とともにA、B、Cも運動させる。

また溶媒は通常の液状溶媒と異なり、盛散係数が大きいので、A+B(+C)+Dが均一成分となる時間が非常に長い。このポンプ2を運転する際の循環径路には膜分離槽4があり、ここで流体中のAは膜5を透過するがBは透過しない。即ち、膜分離槽4は円筒形状となつておらず、円筒の内部に向じく円筒状の膜が装備されている。この円筒膜5の内側をA+B(+C)+Dが流れ、円筒膜5の外側6は同じく超臨界炭酸ガスSが充満されているが内側よりも多少圧力を低くしてあるので、Aはこの膜を透過する。

なお、この膜としてはCが通常の液体では透過するが超臨界状態では透過しないものまたはいずれの場合も透過しないものが選定されているのでB(+C)はこの膜円筒内側をバイパス

含む2種以上の混合物から物質(A)又は物質群(A')を分離する方法。

である。

本発明においては上記の如く構成することにより、抽出槽出口に設けるフィルターを目的の荒いものとすることができます、また何等かの理由によりフィルターが破損した場合にも、目的物を純粋に得ることができる。

更に特許請求の範囲1記載の発明においては超臨界抽出により抽出(溶解)された物質又は物質群の中の目的とする物質又は物質群を容易に抽出分離することができる。

#### (実施例)

本発明方法に関する実施例を図面により説明する。第1図は超臨界の状態で膜分離を行い、膜を透過した溶液を分離する場合である。即ち物質AとBとCより構成される混合物A+B+Cを抽出槽1に入れ、更にその後炭酸ガスなどの溶媒Dを注入し、ポンプ2を運転し超臨界状態中にAおよびBを溶解し、場合によつては

するだけで再び抽出槽1に戻る。従つて、ポンプ2の流量を多くして抽出槽1内のかきませ効果を大とすることができます。かくして、ポンプ2をしばらく運転すると抽出槽内のA成分は少なくなり、円筒膜5の外側は(A+B)流体となる。

なおDは日に落けるが本システムに用いられている円筒膜5はBを透過しないものが用いられているので、Dは膜分離されることになる。次にこの状態から円筒膜5の外側のA+Dを昇圧器7により冷却器8を通して、分離槽9に移送する。その際冷却器8により冷却され、この分離槽9内が超臨界状態でなくなり、その溶解特性によりAとDが分離される。即ちいわゆる超臨界抽出分離を行うことができる。なお抽出後のDは加熱器8'により加熱されて再び超臨界状態となる。なお1'2'は僅かな量のCO<sub>2</sub>などの溶媒を放出することにより円筒膜5の外側6の圧力を調節するための調節弁である。

分離完了後、バルブ10、11を閉じ、バル

ブ1.2を開放し分離された物質Aを取り出す。

この際溶媒Bも放出されるが分離槽以外に充満している溶媒は放出されないので、次の分離に再び使用できる。

また超臨界状態では液状のときよりも粘度が小さいので、Aを透過させるための差圧を小さくすることができ、また、抽出槽内液が短時間で均一となる効果がある。しかも、ポンプ2の流量を増やすことができ、かきませ効果も大とすることができる。

このようにして、物質A+B+CはA+(B+C)に分離することができる。その際、目的抽出物はAの場合が多いが(B+C)でも良く、またその両方でも良い。また(B+C+D)液から超臨界抽出すればBとCを分離することも可能である。例えば、もし、Dが抽出槽に留まっている場合には、バルブ1.3からCO<sub>2</sub>などのDを放出すれば膜分離槽下部1.4から物質Dを取り出すことができる。

以上、本発明の分離方法の一例について述べ

るので、抽出槽1または膜分離槽下部1.4に分離された物質はこれだけでも健康卵黄として利用することができる。

分離の第2段階としては溶媒Dとしてバルブ1.5と1.6よりCO<sub>2</sub>とエタノールを供給して混合溶媒を用いる。分離対象物としては第1段階で得られた中性脂質をとりのぞいた卵黄が用いられる。即ち、この場合はA=レシチン、C=たんぱく質(備考:この場合Bはない)D=CO<sub>2</sub>+エタノールとして作動させ、レシチンとたんぱく質に分離することができる。結局第1段階と第2段階との分離で卵黄粉はコレステロールを含む中性脂質と、レシチンと、たんぱく質に分離することができる。

つぎに、小麦胚芽からトコフェロール(ビタミンE)を分離する方法について説明する。

即ちトコフェロール(A)、高分子油脂分(B)及び胚芽残渣(C)からなる小麦胚芽をAとBとCに分離する際、第1図に示す装置を用い、溶媒(D)として炭酸ガスを用い超臨界状態において

たが、本発明は物理的な性質を利用したものであるから、物質により限定されるものではない。超臨界状態でAとB(+C)が膜分離でき、且つ、AとDが超臨界抽出分離できるものなら何でもよい。

つぎに特許請求の範囲2記載の発明の例として高純度卵黄レンチンの製造方法に本発明の分離方法を適用した場合について説明する。

装置としては第1図に示すものと大略同じであるが第2図に示すように溶媒供給部分がCO<sub>2</sub>とエタノールの2種類供給できるような装置が用いられる。

分離の第1段階としては溶媒Dとしてバルブ1.5からCO<sub>2</sub>を供給する。即ち、市販の卵黄粉末を抽出槽に収容し、超臨界状態のCO<sub>2</sub>を流して、卵黄粉末をこのCO<sub>2</sub>とともに流動させ、卵黄中の中性脂質Aを抽出する。そして、この中性脂質のみが膜5を透過するようにして、中性脂質を系外に取り出す。この中性脂質はトリグリセリドとコレステロール等から構成されてい

てAとDを搭かし、Aは透過するがDは透過しない)膜で分離すればAとDとDとに分離することができる。

また第3図は膜分離と超臨界抽出を同時に行う場合を説明するためのものである。即ち、超臨界状態の溶媒Dを抽出槽1→連絡管1.7→膜分離槽4内の円筒膜5の外側1.9→連絡配管1.8→ポンプ2→熱交換器3→抽出槽1と循環させ抽出槽内のAを溶解する。

また円筒膜5の内側2.0は外側より圧力が低くなつている。即ち、外側は超臨界状態であるが内側は調節弁2.1から微量のCO<sub>2</sub>を放出することにより超臨界状態でなくなつている。従つて膜を透過したAは溶媒Dから分離し抽出される。

#### (発明の効果)

本発明の分離方法は下記のような優れた効果がある。

- (1) 超臨界抽出分離の場合は分離すべき対象以外のものも容けてしまい分別分離ができない

場合が多いが、膜と併用することにより、今まで分別できなかつた物質の分離が可能となる。

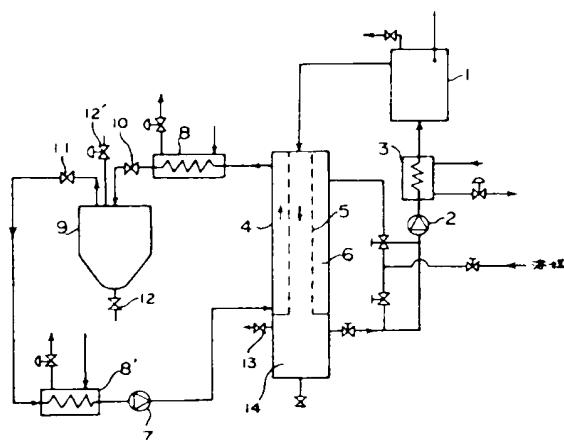
- (2) 溶媒の流量を大とすることにより、いわゆるかきませ効果を大とすることができる。
- (3) 超臨界状態であるので、液体より粘度が小さく膜の圧力損失が小さくてすむ。
- (4) 第3図に示す場合には膜分離槽だけでも、膜分離と超臨界抽出分離操作を行なうことができ、装置がコンパクトとなり、且つ、分離時間も短縮できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図及び第3図は夫々本発明の異なる実施例を説明するためのフロー概略図を示す。

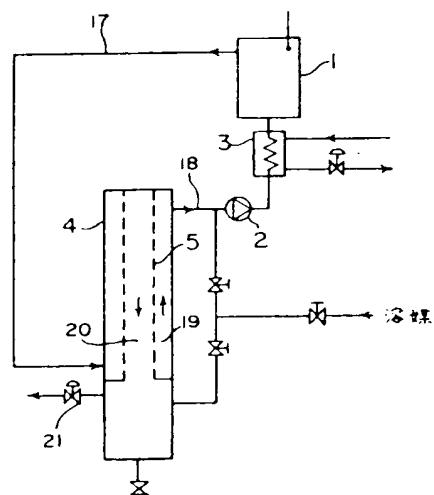
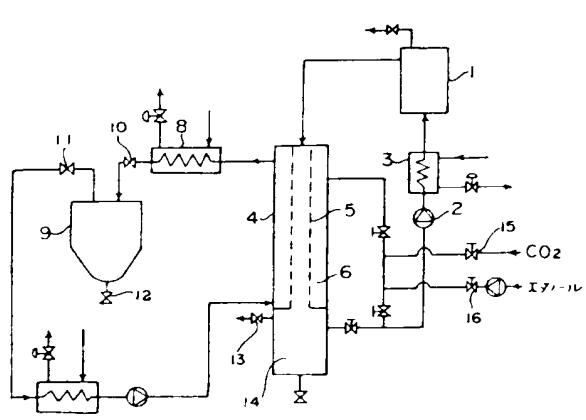
1 ... 抽出槽、4 ... 膜分離槽、5 ... 膜、9 ... 分離槽

第1図



第3図

第2図



## 手 続 補 正 書

平成1年2月8日

特許庁長官 吉田文毅

## 7. 補正の内容

- (1) 明細書11頁6行の「△を」を「△の部分で△を」と補正する。
- (2) 第1図及び第3図を別添の第1図及び第3図のとおり補正する。

1. 事件の表示 昭和63年特許願第12662号

2. 発明の名稱 分離方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号

名 称 株式会社荏原総合研究所

代表者 山口 啓

4. 代理人

〒105

住 所 東京都港区西新橋3丁目15番8号

西新橋中央ビル302号 電話(437)-3467

氏 名 弁理士(7850) 中本 実



(ほか2名)

5. 補正命令の日付

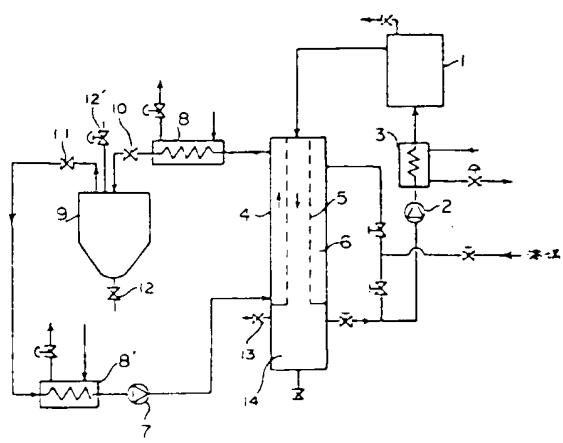
自 治 補 正 方 式  審査

6. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の補及及び図面



第1図



第3図

